

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-265274

(P2000-265274A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 2 3 C 16/18		C 2 3 C 16/18	4 G 0 7 5
B 0 1 J 19/00		B 0 1 J 19/00	K 4 H 0 5 0
C 2 3 C 16/32		C 2 3 C 16/32	4 K 0 3 0
16/34		16/34	4 M 1 0 4
16/42		16/42	5 F 0 3 3
審査請求 有 請求項の数22 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-70753

(22) 出願日 平成11年3月16日 (1999.3.16)

(71) 出願人 591006003

株式会社トリケミカル研究所

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

(72) 発明者 町田 英明

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

株式会社トリケミカル研究所内

(72) 発明者 安原 重雄

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

株式会社トリケミカル研究所内

(74) 代理人 100079005

弁理士 宇高 克己

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性T a系膜形成材料、導電性T a系膜形成方法、及び配線膜形成方法、並びにU L S I

(57) 【要約】

【課題】 使い易い導電性T a系膜形成材料を提供することである。

【解決手段】 金属タンタル、炭化タンタル、窒化タンタル、珪化タンタル、窒珪化タンタル等の導電性のT a系膜を形成する材料であって、T aを有する化合物と、炭化水素系の溶媒及び／又はアミン系の溶媒とを含む導電性T a系膜形成材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性の T a 系膜を形成する材料であって、

T a を有する化合物と、

炭化水素系の溶媒とを含むことを特徴とする導電性 T a 系膜形成材料。

【請求項 2】 炭化水素系の溶媒は、その炭素数が 5～40 のものであることを特徴とする請求項 1 の導電性 T a 系膜形成材料。

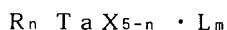
【請求項 3】 導電性の T a 系膜を形成する材料であって、

T a を有する化合物と、

アミン系の溶媒とを含むことを特徴とする導電性 T a 系膜形成材料。

【請求項 4】 アミン系の溶媒は、分子内に炭素原子を持ち、その炭素数が 2～40 のものであることを特徴とする請求項 3 の導電性 T a 系膜形成材料。

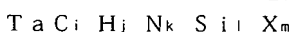
【請求項 5】 T a を有する化合物が下記の一般式で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 いずれかの導電性 T a 系膜形成材料。



〔但し、R は H、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケン基、ハロゲン化アルケン基、アルキン基、ハロゲン化アルキン基、アリール基、置換アリール基、S i を持つアルキル基、S i を持つアルケン基、S i を持つアルキン基、S i を持つアリール基、及び S i を持つ置換アリール基の群の中から選ばれるいずれかである。n は 0～5 の整数である。X は H、F、C l、B r 及び I の群の中から選ばれるいずれかである。L はアルキル置換硫黄、ハロゲン置換硫黄、アルキル置換ホスフィン、及びハロゲン置換ホスフィンの群の中から選ばれるいずれかである。m は、n が 1～5 の整数の時、0～4 の整数であり、n が 0 の時、1～4 の整数である。n が 2 以上の時、R<sub>n</sub> における全ての R は同じであっても、異なっても良い。n が 3 以下の時、X<sub>5-n</sub> における全ての X は同じであっても、異なっても良い。m が 2 以上の時、L<sub>m</sub> における全ての L は同じであっても、異なっても良い。〕

【請求項 6】 T a を有する化合物が、T a C l<sub>5</sub> · S (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、C H<sub>3</sub> T a C l<sub>4</sub>、(C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> T a C l<sub>3</sub>、(C H<sub>3</sub>)<sub>3</sub> T a C l<sub>2</sub>、C H<sub>3</sub> T a C l<sub>4</sub> · S (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> T a C l<sub>3</sub> · S (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(C H<sub>3</sub>)<sub>3</sub> T a C l<sub>2</sub> · S (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> の群の中から選ばれる一種又は二種以上のものであることを特徴とする請求項 1～請求項 5 いずれかの導電性 T a 系膜形成材料。

【請求項 7】 T a を有する化合物が下記の一般式で表される有機金属化合物であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 いずれかの導電性 T a 系膜形成材料。



〔但し、i は 2～40 の整数、j は 6～90 の整数、k は 0～9、l は 0～2 の整数、m は 0～4 の整数、X はハロゲン原子である。〕

【請求項 8】 T a を有する化合物が、[(C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> N]<sub>5</sub> T a、[(C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> N]<sub>4</sub> T a C l、[(C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> N]<sub>3</sub> T a C l<sub>2</sub>、[(C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> N]<sub>2</sub> T a C l<sub>3</sub>、[(C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> N] T a C l<sub>4</sub>、[(C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> N]<sub>4</sub> T a [C H<sub>2</sub> S i (C H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、[(C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> N]<sub>3</sub> T a [C H<sub>2</sub> S i (C H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>、C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> N=T a [N (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>、T a [N (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>、C<sub>4</sub> H<sub>9</sub> N=T a [N (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>、(C<sub>5</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> T a H<sub>3</sub>、(C H<sub>3</sub> C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> T a H<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> T a H<sub>3</sub>、(C<sub>3</sub> H<sub>7</sub> C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> T a H<sub>3</sub>、(C<sub>4</sub> H<sub>9</sub> C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> T a H<sub>3</sub>、[C<sub>5</sub> (C H<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> T a H<sub>3</sub>、(C H<sub>3</sub> C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>) T a C<sub>7</sub> H<sub>7</sub>、(C<sub>5</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> T a (N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(C H<sub>3</sub> C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> T a (N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> T a (N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(C<sub>3</sub> H<sub>7</sub> C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> T a (N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(C<sub>4</sub> H<sub>9</sub> C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> T a (N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、[C<sub>5</sub> (C H<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> T a (N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(C<sub>5</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> T a (N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(C H<sub>3</sub> C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> T a (N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> T a (N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(C<sub>3</sub> H<sub>7</sub> C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> T a (N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(C<sub>4</sub> H<sub>9</sub> C<sub>5</sub> H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> T a (N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、[C<sub>5</sub> (C H<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> T a (N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の群の中から選ばれる一種又は二種以上のものであることを特徴とする請求項 1～請求項 4 又は請求項 7 いずれかの導電性 T a 系膜形成材料。

【請求項 9】 銅配線膜の下地膜として設けられる導電性 T a 系膜を形成する材料であることを特徴とする請求項 1～請求項 8 いずれかの導電性 T a 系膜形成材料。

【請求項 10】 導電性の T a 系膜を形成する方法であって、請求項 1～請求項 9 いずれかの導電性 T a 系膜形成材料を基板上に付ける工程と、基板上に付いた前記導電性 T a 系膜形成材料を分解して、導電性 T a 系膜を形成する工程とを具備することを特徴とする導電性 T a 系膜形成方法。

【請求項 11】 導電性の T a 系膜をケミカルペーパーデポジションにより形成する方法であって、請求項 1～請求項 9 いずれかの導電性 T a 系膜形成材料を分解して、基板上に導電性 T a 系膜を形成する工程を具備することを特徴とする導電性 T a 系膜形成方法。

【請求項 12】 導電性の T a 系膜が形成される基板を加熱する工程を具備することを特徴とする請求項 10 又は請求項 11 の導電性 T a 系膜形成方法。

【請求項 13】 導電性 T a 系膜形成材料の分解を加熱により行うことを特徴とする請求項 10～請求項 12 いずれかの導電性 T a 系膜形成方法。

【請求項 14】 導電性 T a 系膜形成材料の分解を光により行うことを特徴とする請求項 10～請求項 13 いず

れかの導電性T a系膜形成方法。

【請求項15】 導電性T a系膜形成材料の分解をプラズマにより行うことを特徴とする請求項10～請求項14いずれかの導電性T a系膜形成方法。

【請求項16】 導電性T a系膜形成材料の分解を還元雰囲気下で行うことを特徴とする請求項10～請求項15いずれかの導電性T a系膜形成方法。

【請求項17】 水素、水素プラズマ、窒素、窒素プラズマ、アンモニア、ヒドラジン、ヒドラジン誘導体、シラン、シラン誘導体、ボラン、及びボラン誘導体の群の中から選ばれる一種又は二種以上を含む気流下で、導電性T a系膜形成材料の分解を行うことを特徴とする請求項10～請求項16いずれかの導電性T a系膜形成方法。

【請求項18】 アンモニア、ヒドラジン、ヒドラジン誘導体、アジ化アルキルの群の中から選ばれる一種又は二種以上を含む化合物の分解と同時に、或いは前記化合物の分解の前及び／又は後で、導電性T a系膜形成材料の分解を行うことを特徴とする請求項10～請求項17いずれかの導電性T a系膜形成方法。

【請求項19】 メチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン、エチルヒドラジン、ジエチルヒドラジン、ブチルヒドラジン、フェニルヒドラジン、アジ化エチル、アジ化プロピル、アジ化ブチル、アジ化フェニルの群の中から選ばれる一種又は二種以上を含む化合物の分解と同時に、或いは前記化合物の分解の前及び／又は後で、導電性T a系膜形成材料の分解を行うことを特徴とする請求項10～請求項18いずれかの導電性T a系膜形成方法。

【請求項20】 請求項10～請求項19いずれかの導電性T a系膜形成工程と、前記導電性T a系膜形成工程によって形成された導電性T a系膜の上に銅配線膜を形成する銅配線膜形成工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法。

【請求項21】 請求項10～請求項19いずれかの導電性T a系膜形成方法によって形成された導電性T a系膜の上に銅配線膜が形成されてなるULSI。

【請求項22】 請求項10～請求項19いずれかの導電性T a系膜形成方法を用いて形成された窒化T a系膜の上に銅配線膜が形成されてなるULSI。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性T a系膜形成材料、導電性T a系膜形成方法、及び配線膜形成方法、並びに銅配線膜が形成されてなるULSIに関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】現在、半導体分野における進歩は著しく、LSIからULSIに移って来ている。そして、信号の処理速度を向上させる為、微細化が

進んでいる。特に、電気信号を伝達する為の導電部分（配線）は、その細さが要求されている。しかし、配線を細くすると、当然、電気抵抗は高くなる。そこで、より低抵抗な配線材料が求められて来た。例えば、W配線膜からAl配線膜に移って来た。そして、次世代では、Cu配線膜が目ざされ出している。

【0003】しかし、Cuはシリコン基板中への拡散が激しい。従って、そのままでは、配線膜とすることは困難である。そこで、考えられた手段が、拡散防止膜（バリア膜）を基板上に設けておき、その上に銅膜を形成することである。このバリア膜の材料として、金属タンタル、炭化タンタル、窒化タンタル、珪化タンタル、窒化珪化タンタル等が候補に挙がっている。特に、窒化タンタルやタンタル等のT a系膜は、バリア性が高く、期待されている。

【0004】ところで、ULSIの微細化に伴って、銅の配線幅を0.18μm以下とすることが要求されている。この為、バリア膜としてのT a系膜は薄いことが要求され、そしてケミカルベーパーデポジション（CVD）によるT a系膜の形成が必要になって来た。しかし、CVDによるT a系膜形成の報告例は、これまで数例に過ぎず、しかも、いずれも満足できる結果は得られていない。

【0005】これは、T a系膜形成のCVD原料に満足なものが無かったからである。例えば、CVD原料として安定で良好な気化性を有するものが得られていない。すなわち、気化性が低く、長期にわたって安定して化合物の蒸気が輸送できない。例えば、固体であつたりする為、長期にわたって安定して化合物の蒸気が輸送できない。その為、多数回および長時間使用しても安定な気化が得られ、かつ、低温加熱でも良好な気化性を有するCVD原料の開発が望まれている。

【0006】ところで、T a系化合物はCVD原料として好ましい作用が発揮され難いものの、金属タンタル、炭化タンタル、窒化タンタル、珪化タンタル、窒珪化タンタル等は、酸化タンタルと異なって導電性を示し、かつ、その上に銅膜を設けた場合に、銅が基板中に拡散して行き難いと言うバリア性にも優れている。従って、金属タンタル、炭化タンタル、窒化タンタル、珪化タンタル、窒珪化タンタル等の導電性のT a系膜を形成することは大事である。

【0007】そこで、思考錯誤を繰り返して行くうちに、T a系化合物を炭化水素やアミン系の溶媒中に溶かしておき、T a系化合物が溶解した溶液に対して気化操作を施した場合、T a系化合物を溶媒と共に、或いは溶媒とは別に気化させることが出来、T a系化合物を安定して輸送でき、しかも金属タンタル、炭化タンタル、窒化タンタル、珪化タンタル、窒珪化タンタル等の導電性のT a系膜を効率よく形成できることを見出すに至った。

【0008】従って、本発明が解決しようとする第1の課題は、使い易い導電性Ta系膜形成材料を提供することである。本発明が解決しようとする第2の課題は、上記導電性Ta系膜形成材料を用いた導電性Ta系膜形成方法を提供することである。本発明が解決しようとする第3の課題は、上記導電性Ta系膜形成方法により形成されたバリア膜としての導電性Ta系膜の上に銅配線膜が形成されてなるULSIを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記第1の課題は、導電性のTa系膜を形成する材料であって、Taを有する化合物と、炭化水素系の溶媒とを含むことを特徴とする導電性Ta系膜形成材料によって解決される。

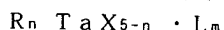
【0010】特に、銅（銅合金を含む）配線膜の下地膜として設けられる導電性のTa系膜を形成する材料であって、Taを有する化合物と、炭化水素系の溶媒とを含むことを特徴とする導電性Ta系膜形成材料によって解決される。

【0011】又、導電性のTa系膜を形成する材料であって、Taを有する化合物と、アミン系の溶媒とを含むことを特徴とする導電性Ta系膜形成材料によって解決される。特に、銅（銅合金を含む）配線膜の下地膜として設けられる導電性のTa系膜を形成する材料であって、Taを有する化合物と、アミン系の溶媒とを含むことを特徴とする導電性Ta系膜形成材料によって解決される。

【0012】本発明において、導電性Ta系膜とは金属タンタル、炭化タンタル、窒化タンタル、珪化タンタル、窒珪化タンタル等の膜を意味する。しかし、酸化タンタル膜は導電性Ta系膜ではない。上記の本発明において、Taを有する化合物は、特に、下記の一般式

(1) で表される化合物が好ましい。

【0013】一般式(1)



〔但し、RはH、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケン基、ハロゲン化アルケン基、アルキン基、ハロゲン化アルキン基、アリール基、置換アリール基、Siを持つアルキル基、Siを持つアルケン基、Siを持つアルキン基、Siを持つアリール基、及びSiを持つ置換アリール基の群の中から選ばれるいずれかである。〕

【0014】nは0～5の整数である。XはH、F、Cl、Br及びIの群の中から選ばれるいずれかである。Lはアルキル置換硫黄、ハロゲン置換硫黄、アルキル置換ホスフィン、及びハロゲン置換ホスフィンの群の中から選ばれるいずれかである。mは、nが1～5の整数の時、0～4の整数であり、nが0の時、1～4の整数である。

【0015】nが2以上の時、 $R_n$ における全てのRは同じであっても、異なっても良い。nが3以下の時、 $X_{5-n}$ における全てのXは同じであっても、異な

ていても良い。mが2以上の時、 $L_m$ における全てのLは同じであっても、異なっても良い。〕

上記アルキル基は $-C_n H_{2n+1}$  (nは1以上の整数) で表される基である。そして、ハロゲン化アルキル基は、前記アルキル基の一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された基である。アルケン基は $-C_n H_{2n-1}$  (nは2以上の整数) で表される基である。そして、ハロゲン化アルケン基は、前記アルケン基の一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された基である。アルキン基は $-C_n H_{2n-3}$  (nは2以上の整数) で表される基である。そして、ハロゲン化アルキン基は、前記アルキン基の一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された基である。アリール基は芳香族炭化水素から水素原子1個を除いた残りの原子団である。置換アリール基は、前記アリール基の一つ以上の水素原子が他の基（例えば、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケン基、ハロゲン化アルケン基、アルキン基、ハロゲン化アルキン基、ハロゲン原子など）で置換された基である。Siを持つアルキル基、Siを持つアルケン基、Siを持つアルキン基、Siを持つアリール基、Siを持つ置換アリール基は、各々の基（アルキル基、アルケン基、アルキン基、アリール基、置換アリール基）がSiを持っていることを意味する。アルキル置換硫黄は、例えば $R_2 S$ 又は $RSH$  (Rはアルキル基、アルケン基、アルキン基、アリール基、置換アリール基の群の中から選ばれるいずれか) で表されるものである。ハロゲン置換硫黄は、例えば $SX_2$ 又は $S_2 X_2$  (XはF、Cl、Br、Iの群の中から選ばれるいずれか)、或いは $SF_6$  で表されるものである。アルキル置換ホスフィン、例えば $R_3 P$ 、 $R_2 PH$ 、 $RPH_2$  (Rはアルキル基、アルケン基、アルキン基、アリール基、置換アリール基の群の中から選ばれるいずれか) で表されるものである。ハロゲン置換ホスフィン、例えば $PX_3$ 、 $PX_5$  (XはF、Cl、Br、Iの群の中から選ばれるいずれか) で表されるものである。

【0016】「nが2以上の時、 $R_n$ における全てのRは同じであっても、異なっても良い」の意味は、例えば $R_2$ の時、Rが二つある訳であるが、これら二つのRは同じアルキル基であっても良く、異なるアルキル基であっても良いと言う意味である。その他についても、同様である。上記一般式のRで表されるアルキル基は、炭素数1～10のものが好ましい。Rで表されるアルケン基は、炭素数2～10のものが好ましい。Rで表されるアルキン基は、炭素数2～10のものが好ましい。Rで表されるアリール基は、炭素数6～20のものが好ましい。Rで表される置換アリール基は、炭素数7～20のものが好ましい。Rで表されるSiを持つアルキル基は、炭素数1～10のものが好ましい。Rで表されるSiを持つアルケン基は、炭素数2～10のものが好ましい。Rで表されるSiを持つアルキン基は、炭素数2～

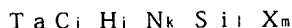
10のものが好ましい。Rで表されるSiを持つアリール基は、炭素数6〜20のものが好ましい。Rで表されるSiを持つ置換アリール基は、炭素数7〜20のものが好ましい。

【0017】上記一般式で表されるTa系膜形成材料の中でも、Rが $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 及び $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ の群の中から選ばれるいずれかの導電性Ta系膜形成材料は好ましいものである。又、Lが $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ 及び $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ の群の中から選ばれるいずれかの導電性Ta系膜形成材料は好ましいものである。

【0018】上記一般式(1)で表される化合物の中でも特に好ましい化合物は、 $\text{TaCl}_5 \cdot \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{TaCl}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{TaCl}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{TaCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{TaCl}_4 \cdot \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{TaCl}_3 \cdot \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{TaCl}_2 \cdot \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ である。従って、これ等の群の中から選ばれる一種又は二種以上のものが特に好ましい化合物である。

【0019】上記の本発明において、上記一般式（1）で表されるTaを有する化合物の他にも、下記の一般式（2）で表される化合物も特に好ましいものである。

一般式（2）



〔但し、 $i$  は 2～40 の整数、 $j$  は 6～90 の整数、 $k$  は 0～9、 $l$  は 0～2 の整数、 $m$  は 0～4 の整数、 $X$  はハロゲン原子である。〕

上記一般式(2)で表される化合物の中でも特に好ま  
し化合物は、 $[(CH_3)_2N]_5Ta$ ,  $[(CH_3)_2N]_4TaCl$ ,  $[(CH_3)_2N]_3TaCl_2$ ,  
 $[(CH_3)_2N]_2TaCl_3$ ,  $[(CH_3)_2N]TaCl_4$ ,  $[(CH_3)_2N]_4Ta[CH_2Si(CH_3)_3]$ ,  
 $[(CH_3)_2N]_3Ta[CH_2Si(CH_3)_3]_2$ ,  $C_2H_5N=Ta[N(C_2H_5)_2]_3$ ,  
 $Ta[N(C_2H_5)_2]_4$ ,  $C_4H_9N=Ta[N(C_2H_5)_2]_3$ ,  $(C_5H_5)_2TaH_3$ ,  
 $(CH_3C_5H_4)_2TaH_3$ ,  $(C_2H_5C_5H_4)_2TaH_3$ ,  $(C_3H_7C_5H_4)_2TaH_3$ ,  
 $(C_4H_9C_5H_4)_2TaH_3$ ,  $[C_5(CH_3)_5]_2TaH_3$ ,  $(CH_3C_5H_4)TaC_7H_7$ ,  
 $(C_5H_5)_2Ta(N_3)_3$ ,  $(CH_3C_5H_4)_2Ta(N_3)_3$ ,  $(C_2H_5C_5H_4)_2Ta(N_3)_3$ ,  
 $(C_3H_7C_5H_4)_2Ta(N_3)_3$ ,  $(C_4H_9C_5H_4)_2Ta(N_3)_3$ ,  $[C_5(CH_3)_5]_2Ta(N_3)_3$ ,  
 $(C_5H_5)_2Ta(N_3)_2$ ,  $(CH_3C_5H_4)_2Ta(N_3)_2$ ,  
 $(C_2H_5C_5H_4)_2Ta(N_3)_2$ ,  $(C_3H_7C_5H_4)_2Ta(N_3)_2$ ,  $(C_4H_9C_5H_4)_2Ta(N_3)_2$

$\text{a}(\text{N}_3)_2$ ,  $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]_2\text{Ta}(\text{N}_3)_2$  である。従って、これ等の群の中から選ばれる一種又は二種以上のものが特に好ましい化合物である。

【0020】本発明においては、上記一般式(1)や一般式(2)で表されるTa系化合物は、炭化水素系の溶媒および／またはアミン系の溶媒に溶かされる。ここで、炭化水素系の溶媒は、その炭素数が5～40のものが特に好ましい。中でも、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、ヘンイコサン、ドコサン、トリコサン、シクロヘキサン、デカリン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、石油エーテル、リグロイン、シクロペンタジエン、シクロペンタジエンダイマー、メチルシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエンダイマー、エチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエンダイマー、プロピルシクロペンタジエン、プロピルシクロペンタジエンダイマー、ブチルシクロペンタジエン、ブチルシクロペンタジエンダイマー、シクロヘプタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタテトラエンは好ましい溶媒である。特に、好ましい溶媒はヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、トルエン、キシレンである。そして、これ等の群の中から選ばれる一種又は二種以上のものが用いられる。

【0021】アミン系の溶媒は、分子内に炭素原子を持ち、その炭素数が2～40のものが特に好ましい。中でも、アセトニトリル、ジメチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジブロピルアミン、ジブロピルメチルアミン、ジブロピルエチルアミン、エチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、2, 2', 2'' -トリアミノトリエチルアミン、メチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン、エチルヒドラジン、ジエチルヒドラジン、ブチルヒドラジン、フェニルヒドラジン、アジ化エチル、アジ化プロピル、アジ化ブチル、アジ化フェニル、ピペリジン、N-メチルピペリジン、アニリン、N, N-ジメチルアニリン、ピリジン、キノリンは好ましい溶媒である。特に、好ましい溶媒はジメチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジブロピルアミン、エチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンである。そして、これ等の群の中から選ばれる一種又は二種以上のものが用いられる。

【0022】前記第2の課題は、導電性のTa系膜を形

成する方法であって、上記の導電性T a系膜形成材料を基板上に付ける工程と、基板上に付いた前記導電性T a系膜形成材料を分解して、導電性T a系膜を形成する工程とを具備することを特徴とする導電性T a系膜形成方法によって解決される。

【0023】又、導電性のT a系膜をケミカルベーパーデポジション(CVD)により形成する方法であって、上記の導電性T a系膜形成材料を分解して、基板上に導電性T a系膜を形成する工程を具備することを特徴とする導電性T a系膜形成方法によって解決される。

【0024】上記導電性T a系膜形成方法において、導電性T a系膜が形成される基板を加熱する工程を具備することが好ましい。そして、導電性T a系膜形成材料の分解は加熱手段、光照射手段、プラズマ手段の採用により行われる。T a系膜形成材料の分解は、特に、還元雰囲気下で行われるのが好ましい。例えば、水素、水素プラズマ、窒素、窒素プラズマ、アンモニア、ヒドラジン、ヒドラジン誘導体(例えば、 $\text{CH}_3\text{NHNH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ 、 $\text{RNHNH}_2$ (Rはアルキル基などの官能基)などのヒドラジン誘導体)、シラン、シラン誘導体(例えば、 $\text{R}_n\text{SiY}_{4-n}$ (Rはアルキル基などの官能基、YはH、F、Cl、Br又はI)などのシラン誘導体)、ボラン、及びボラン誘導体(例えば、 $\text{R}_n\text{BY}_{3-n}$ (Rはアルキル基などの官能基、YはH、F、Cl、Br又はI)などのボラン誘導体)の群の中から選ばれる一種又は二種以上を含む気流下で、T a系膜形成材料の分解を行うのが好ましい。

【0025】又、アンモニア、ヒドラジン、ヒドラジン誘導体、アジ化アルキルの群の中から選ばれる一種又は二種以上を含む化合物の分解と同時に、或いは前記化合物の分解の前及び／又は後で、T a系膜形成材料の分解を行うのが好ましい。特に、メチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン、エチルヒドラジン、ジエチルヒドラジン、ブチルヒドラジン、フェニルヒドラジン、アジ化エチル、アジ化プロピル、アジ化ブチル、アジ化フェニルの群の中から選ばれる一種又は二種以上を含む化合物の分解と同時に、或いは前記化合物の分解の前及び／又は後で、T a系膜形成材料の分解を行うのが好ましい。これにより、導電性窒化T a系膜が形成される。

【0026】前記第3の課題は、上記の導電性T a系膜形成工程と、前記導電性T a系膜形成工程によって形成された導電性T a系膜の上に銅(銅合金を含む)配線膜を形成する銅配線膜形成工程とを具備することを特徴とする配線膜形成方法によって解決される。又、上記の導電性T a系膜形成方法によって形成された導電性T a系膜の上に銅(銅合金を含む)配線膜が形成されてなるULSIによって解決される。

【0027】特に、上記の導電性T a系膜形成方法を用いて形成された窒化T a系膜の上に銅(銅合金を含む)

配線膜が形成されてなるULSIによって解決される。

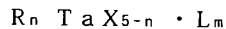
【0028】

【発明の実施の形態】本発明になる導電性T a系膜(例えば、金属タンタル、炭化タンタル、窒化タンタル、珪化タンタル、窒珪化タンタル等の膜である。酸化タンタルの膜は、導電性を示さないで、本発明の導電性T a系膜には該当しない。)形成材料は、T aを有する化合物と、炭化水素系の溶媒とを含む。特に、銅(銅合金を含む)配線膜の下地膜として設けられる導電性のT a系膜を形成する材料であって、T aを有する化合物と、炭化水素系の溶媒とを含む。

【0029】又、本発明になる導電性T a系膜(例えば、金属タンタル、炭化タンタル、窒化タンタル、珪化タンタル、窒珪化タンタル等の膜である。酸化タンタルの膜は、導電性を示さないで、本発明の導電性T a系膜には該当しない。)形成材料は、T aを有する化合物と、アミン系の溶媒とを含む。特に、銅(銅合金を含む)配線膜の下地膜として設けられる導電性のT a系膜を形成する材料であって、T aを有する化合物と、アミン系の溶媒とを含む。

【0030】上記T aを有する化合物は、特に、下記の一般式(1)、(2)で表される化合物である。

一般式(1)



〔但し、RはH、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケン基、ハロゲン化アルケン基、アルキン基、ハロゲン化アルキン基、アリール基、置換アリール基、Siを持つアルキル基、Siを持つアルケン基、Siを持つアルキン基、Siを持つアリール基、及びSiを持つ置換アリール基の群の中から選ばれるいずれかである。〕

【0031】nは0～5の整数である。XはH、F、Cl、Br及びIの群の中から選ばれるいずれかである。Lはアルキル置換硫黄、ハロゲン置換硫黄、アルキル置換ホスフィン、及びハロゲン置換ホスフィンの群の中から選ばれるいずれかである。mは、nが1～5の整数の時、0～4の整数であり、nが0の時、1～4の整数である。

【0032】nが2以上の時、 $\text{R}_n$ における全てのRは同じであっても、異なっても良い。nが3以下の時、 $\text{X}_{5-n}$ における全てのXは同じであっても、異なっても良い。mが2以上の時、 $\text{L}_m$ における全てのLは同じであっても、異なっても良い。〕

上記アルキル基は $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (nは1以上の整数)で表される基である。そして、ハロゲン化アルキル基は、前記アルキル基の一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された基である。アルケン基は $-\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ (nは2以上の整数)で表される基である。そして、ハロゲン化アルケン基は、前記アルケン基の一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された基である。アルキン基は $-\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ (nは2以上の整数)で表される基である。

## 11

そして、ハロゲン化アルキル基は、前記アルキル基の一つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された基である。アリール基は芳香族炭化水素から水素原子1個を除いた残りの原子団である。置換アリール基は、前記アリール基の一つ以上の水素原子が他の基（例えば、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケン基、ハロゲン化アルケン基、アルキン基、ハロゲン化アルキン基、ハロゲン原子など）で置換された基である。Siを持つアルキル基、Siを持つアルケン基、Siを持つアルキン基、Siを持つアリール基、Siを持つ置換アリール基は、各々の基（アルキル基、アルケン基、アルキン基、アリール基、置換アリール基）がSiを持っていることを意味する。アルキル置換硫黄は、例えばR<sub>2</sub>S又はRSH（Rはアルキル基、アルケン基、アルキン基、アリール基、置換アリール基の群の中から選ばれるいずれか）で表されるものである。ハロゲン置換硫黄は、例えばSX<sub>2</sub>又はS<sub>2</sub>X<sub>2</sub>（XはF, Cl, Br, Iの群の中から選ばれるいずれか）、或いはSF<sub>6</sub>で表されるものである。アルキル置換ホスフィン、例えばR<sub>3</sub>P, R<sub>2</sub>PH, RPH<sub>2</sub>（Rはアルキル基、アルケン基、アルキン基、アリール基、置換アリール基の群の中から選ばれるいずれか）で表されるものである。ハロゲン置換ホスフィン、例えばPX<sub>3</sub>, PX<sub>5</sub>（XはF, Cl, Br, Iの群の中から選ばれるいずれか）で表されるものである。

【0033】上記一般式のRで表されるアルキル基は、特に、炭素数が1~10のものである。Rで表されるアルケン基は、特に、炭素数が2~10のものである。Rで表されるアルキン基は、特に、炭素数が2~10のものである。Rで表されるアリール基は、特に、炭素数が6~20のものである。Rで表される置換アリール基は、特に、炭素数が7~20のものである。Rで表されるSiを持つアルキル基は、特に、炭素数が1~10のものである。Rで表されるSiを持つアルケン基は、特に、炭素数が2~10のものである。Rで表されるSiを持つアルキン基は、特に、炭素数が2~10のものである。Rで表されるSiを持つアリール基は、特に、炭素数が6~20のものである。Rで表されるSiを持つ置換アリール基は、特に、炭素数が7~20のものである。

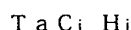
【0034】上記一般式で表されるTa系膜形成材料の中でも、Rが-CH<sub>3</sub>, -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -CH=CH<sub>2</sub>及び-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>の群の中から選ばれるいずれかのTa系膜形成材料は好ましいものである。又、Lが(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S及び(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Sの群の中から選ばれるいずれかのTa系膜形成材料は好ましいものである。

【0035】上記一般式(1)で表される化合物の中で

## 12

も特に好ましい化合物は、TaCl<sub>5</sub>・S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>TaCl<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TaCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>TaCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>TaCl<sub>4</sub>・S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TaCl<sub>3</sub>・S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>TaCl<sub>2</sub>・S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>である。そして、これ等の群の中から選ばれる一種又は二種以上のものが特に好ましい化合物である。

【0036】一般式(2)



10 〔但し、iは2~40の整数、jは6~90の整数、kは0~9、lは0~2の整数、mは0~4の整数、Xはハロゲン原子である。〕

上記一般式(2)で表される化合物の中でも特に好ましい化合物は、[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>5</sub>Ta, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>4</sub>TaCl, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>TaCl<sub>2</sub>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>TaCl<sub>3</sub>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]TaCl<sub>4</sub>, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>4</sub>Ta[CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>Ta[CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N=TaN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, Ta[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N=TaN[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub>, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub>, [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)TaC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ta(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ta(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ta(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ta(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ta(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>Ta(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ta(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ta(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ta(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ta(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ta(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>Ta(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>である。そして、これ等の群の中から選ばれる一種又は二種以上のものが特に好ましい化合物である。

【0037】本発明においては、上記一般式(1)や一般式(2)で表されるTa系化合物は、炭化水素やアミン系の溶媒に溶かされる。この時のTa系化合物の濃度は溶解する範囲内であれば良い。尚、Ta系化合物が沈殿物として存在していても良い。ここで、炭化水素系の溶媒は、特に、その炭素数が5~40のものである。中でも、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、ヘンイコサン、ドコサン、トリコサン、シクロヘキサン、デカリン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、石油エーテル、リグロイン、シクロペンタジエン、シクロペンタジエンダイマー、メチルシクロペンタジエン、メ

チルシクロペンタジエンダイマー、エチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエンダイマー、プロピルシクロペンタジエン、プロピルシクロペンタジエンダイマー、ブチルシクロペンタジエン、ブチルシクロペンタジエンダイマー、シクロヘプタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタテトラエンは好ましい溶媒である。特に、好ましい溶媒はヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカントルエン、キシレンである。そして、これ等の群の中から選ばれる一種又は二種以上のものが用いられる。

【0038】アミン系の溶媒は、特に、分子内に炭素原子を持ち、その炭素数が2〜40のものである。中でも、アセトニトリル、ジメチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ジプロピルメチルアミン、ジプロピルエチルアミン、エチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、2, 2', 2'' -トリアミノトリエチルアミン、メチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン、エチルヒドラジン、ジエチルヒドラジン、ブチルヒドラジン、フェニルヒドラジン、アジ化エチル、アジ化プロピル、アジ化ブチル、アジ化フェニル、ピペリジン、N-メチルピペリジン、アニリン、N, N-ジメチルアニリン、ピリジン、キノリンは好ましい溶媒である。特に、好ましい溶媒はジメチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、エチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンである。そして、これ等の群の中から選ばれる一種又は二種以上のものが用いられる。

【0039】本発明になる導電性Ta系膜形成方法は、上記のTa系膜形成材料を基板上に付ける工程と、基板上に付いた前記Ta系膜形成材料を分解して、Ta系膜を形成する工程とを具備する。特に、上記導電性のTa系膜をCVDにより形成する方法であって、上記のTa系膜形成材料を分解して、基板上にTa系膜を形成する工程を具備する。

【0040】例えば、図1や図2に示すような装置を用いることによって基板上に導電性のTa系薄膜が形成される。すなわち、炭化水素系又はアミン系溶剤中に $R_n Ta X_{5-n} \cdot L_m$  又は $Ta C_i H_j N_k S i_l X_m$  を溶かした溶液を容器に入れ、そして気化させる。気化された原料( $R_n Ta X_{5-n} \cdot L_m$  又は $Ta C_i H_j N_k S i_l X_m$ ) は配管を経て分解反応炉に導入される。反応炉内には成膜が施されるシリコン基板が置かれていて、このシリコン基板は加熱手段により加熱されている。そ

して、反応炉内に導入された $R_n Ta X_{5-n} \cdot L_m$  又は $Ta C_i H_j N_k S i_l X_m$  がシリコン基板近くで分解することによって導電性のTa系膜、例えば導電性窒化Ta系膜が形成される。尚、前記溶液の形態でシリコン基板上に輸送されても良い。

【0041】尚、図1及び図2中、1a, 1b, 1cはTaを有する化合物を含む溶液などが入れられる容器、2は気化器、3は加熱器、4は分解反応炉、5はシリコン基板、6は水素、水素プラズマ、アンモニア、或いはシラン等の反応ガス、7はガス流量制御器、8は液体流量制御器である。上記導電性Ta系膜形成方法において、導電性Ta系膜が形成される基板を加熱する工程を具備する。Ta系膜形成材料の分解は加熱手段、光照射手段、プラズマ手段の採用により行われる。Ta系膜形成材料の分解は、特に、還元雰囲気下で行われる。例えば、水素、水素プラズマ、窒素、窒素プラズマ、アンモニア、ヒドラジン、ヒドラジン誘導体(例えば、 $CH_3 NHNH_2$ ,  $(CH_3)_2 NNH_2$ ,  $CH_3 NHNHCH_3$ ,  $R NHNH_2$  (Rはアルキル基などの官能基)などのヒドラジン誘導体)、シラン、シラン誘導体(例えば、 $R_n Si Y_{4-n}$  (Rはアルキル基などの官能基、YはH, F, Cl, Br又はI)などのシラン誘導体)、ボラン、及びボラン誘導体(例えば、 $R_n B Y_{3-n}$  (Rはアルキル基などの官能基、YはH, F, Cl, Br又はI)などのボラン誘導体)の群の中から選ばれる一種又は二種以上を含む気流下で、Ta系膜形成材料の分解は行われる。又、アンモニア、ヒドラジン、ヒドラジン誘導体、アジ化アルキルの群の中から選ばれる一種又は二種以上を含む化合物の分解と同時に、或いは前記化合物の分解の前及び/又は後で、Ta系膜形成材料の分解が行われる。特に、メチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン、エチルヒドラジン、ジエチルヒドラジン、ブチルヒドラジン、フェニルヒドラジン、アジ化エチル、アジ化プロピル、アジ化ブチル、アジ化フェニルの群の中から選ばれる一種又は二種以上を含む化合物の分解と同時に、或いは前記化合物の分解の前及び/又は後で、Ta系膜形成材料の分解は行われる。これにより、導電性窒化Ta系膜が形成される。

【0042】本発明になる配線膜形成方法は、上記の導電性Ta系膜形成工程と、前記導電性Ta系膜形成工程によって形成された導電性Ta系膜の上に銅(銅合金を含む)配線膜を形成する銅配線膜形成工程とを具備する。本発明になるULSIは、上記Ta系膜形成方法を用いて形成された導電性のTa系膜の上に銅(銅合金を含む)配線膜が形成されてなるULSIである。特に、上記Ta系膜形成方法を用いて形成された導電性の窒化Ta系膜の上に銅(銅合金を含む)配線膜が形成されてなるULSIである。

【0043】以下、具体的実施例を幾つか挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。



## 【0044】

【実施例1】図1の装置を用いた。容器1aには〔(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N〕<sub>5</sub>Ta／トルエン溶液〔(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N〕<sub>5</sub>Taの濃度は20wt%〕が入れている。容器1b, 1cには何も入れられていない。気化器2は80～130℃に加熱されている。

【0045】上記条件下において、〔(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N〕<sub>5</sub>Ta／トルエン溶液を液体流量制御器8により制御輸送し、〔(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N〕<sub>5</sub>Taとトルエンとを共に気化器2により気化した。気化物を冷却トラップで回収した処、90%以上の〔(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N〕<sub>5</sub>Taが回収できた。又、気化実験を数十時間連続的に行ったが、輸送量は一定であった。

## 【0046】

【比較例1】図1の装置を用いた。容器1cには〔(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N〕<sub>5</sub>Ta(固形物)が入れている。容器1a, 1bには何も入れられていない。気化器2は80～130℃に加熱されている。上記条件下において、〔(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N〕<sub>5</sub>Taをキャリアガスによって昇華輸送した。しかし、1時間後には配管が詰まり、中止する羽目になった。

【0047】詰まりを無くす為に、配管全体を140℃に保温して実験を再開した。気化物を冷却トラップで回収した処、高々40%の〔(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N〕<sub>5</sub>Taしか回収できなかった。又、容器1cを開けると、〔(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N〕<sub>5</sub>Taの分解物が観察された。又、気化実験が進むにつれて、輸送量は徐々に減少して行った。

## 【0048】

【実施例2】図2の装置を用いた。容器1aにはTaCl<sub>5</sub>・S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>／トルエン溶液(TaCl<sub>5</sub>・S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>の濃度は6wt%)が入れている。容器1b, 1cには何も入れられていない。反応ガスとして水素が、キャリアガスとしてヘリウムが用いられた。気化器2は80～130℃に加熱されている。シリコン基板5は200～450℃に加熱されている。分解反応炉4における成膜圧力は0.2～1.5 Torrに設定されている。

【0049】上記条件下において、TaCl<sub>5</sub>・S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>／トルエン溶液を液体流量制御器8により制御輸送し、TaCl<sub>5</sub>・S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>とトルエンとを共に気化器2により気化させ、そしてシリコン基板5に薄膜を形成した。この薄膜は金属タンタルであり、厚さは0.01～0.2μmであった。

## 【0050】

【実施例3】実施例2において、容器1aには(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub>／キシレン溶液((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub>の濃度は1wt%)を入れ、気化器2は150～250℃に、シリコン基板5は200～500℃にした以外は同様に行った。

【0051】その結果、シリコン基板5に厚さ0.01

～0.2μmの金属タンタル薄膜が形成された。

## 【0052】

【実施例4】実施例2において、容器1aには(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TaC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>／シクロヘプタトリエン溶液((CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TaC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>の濃度は3wt%)を入れ、反応ガスとして水素プラズマを、キャリアガスとして水素を用い、気化器2は100～200℃に、シリコン基板5は200～500℃にした以外は同様に行った。

【0053】その結果、シリコン基板5に厚さ0.01～0.2μmの炭化タンタル薄膜が形成された。

## 【0054】

【実施例5】実施例2において、容器1aにはTaCl<sub>5</sub>・S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>／トルエン溶液(TaCl<sub>5</sub>・S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>の濃度は6wt%)を入れ、反応ガスとしてアンモニアを、キャリアガスとして窒素を用い、気化器2は80～130℃に、シリコン基板5は150～450℃にした以外は同様に行った。

【0055】その結果、シリコン基板5に厚さ0.01～0.2μmの窒化タンタル薄膜が形成された。

## 【0056】

【実施例6】実施例2において、容器1aには〔(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N〕<sub>5</sub>Ta／トルエン溶液〔(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N〕<sub>5</sub>Taの濃度は10wt%)を入れ、容器1cにはアジ化エチルを入れ、反応ガスは用いず、キャリアガスとして窒素を用い、気化器2は80～100℃に、シリコン基板5は300～500℃にした以外は同様に行った。

【0057】その結果、シリコン基板5に厚さ0.01～0.2μmの窒化タンタル薄膜が形成された。

## 【0058】

【実施例7】実施例2において、容器1aにはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N=TaN(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>／ジエチルアミン溶液(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N=TaN(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>の濃度は5wt%)を入れ、反応ガスとしてアンモニアを用い、キャリアガスとして窒素を用い、気化器2は40～90℃に、シリコン基板5は300～500℃にした以外は同様に行った。

【0059】その結果、シリコン基板5に厚さ0.01～0.2μmの窒化タンタル薄膜が形成された。

## 【0060】

【実施例8】実施例2において、容器1aにはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N=TaN(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>／ヘプタン溶液(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N=TaN(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>の濃度は5wt%)を入れ、容器1bにはモノメチルヒドラジン／ヘプタン溶液を入れ、反応ガスとしてシランを用い、キャリアガスとして窒素を用い、気化器2は40～90℃に、シリコン基板5は300～500℃にした以外は同様に行った。

【0061】その結果、シリコン基板5に厚さ0.01～0.2μmの窒化珪化タンタル薄膜が形成された。

【0062】

【実施例9】実施例2において、容器1aには〔(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N〕<sub>4</sub>Ta〔CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>〕／ノナン溶液〔(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N〕<sub>4</sub>Ta〔CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>〕の濃度は5wt%を入れ、反応ガスとしてシランを用い、キャリアガスとして窒素を用い、気化器2は100～180℃に、シリコン基板5は300～500℃にした以外は同様に行った。

【0063】その結果、シリコン基板5に厚さ0.01～0.2μmの珪化タンタル薄膜が形成された。

【0064】

【実施例10】実施例6で作製した窒化タンタル薄膜が形成されたシリコン基板5を160℃に加熱した。そして、このシリコン基板5の窒化タンタル薄膜上にヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリメチルビニルシラン(Hf a c C u : T M V S)のヘプタデカン溶液(0.2mol/L)を流し込んだ。20秒間の加熱分解後に冷却し、溶液を流し出し、そしてノルマルヘキサンで3回洗浄した。

【0065】この結果、表面は窒化タンタル薄膜の銀光沢から銅の赤金光沢に変わっていた。このシリコン基板5の断面を電子顕微鏡で観察した処、表面から0.5μmの深さまで堆積物が認められた。引き続き、この断面像の堆積物を元素分析に供した処、表層は金属銅であり、金属銅の下はTaとNとを主成分とする窒化タンタルであった。そして、銅はシリコン基板中には拡散していなかった。

【0066】

【比較例2】窒化タンタル薄膜が形成されていないシリコン基板を160℃に加熱した。そして、このシリコン基板上にヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリメチルビニルシラン(Hf a c C u : T M V S)のヘプタデカン溶液(0.2mol/L)を流し込んだ。20秒間の加熱分解後に冷却し、溶液を流し出し、そしてノルマルヘキサンで3回洗浄した。

【0067】この結果、表面は鈍い銀光沢から銅の赤金光沢に変わっていた。このシリコン基板の断面を電子顕微鏡で観察した処、表面から0.4μmの深さまで堆積物が認められた。引き続き、この断面像の堆積物を元素分析に供した処、表面から0.4μmの深さまでは金属銅であり、そこから2μmの深さまでは銅-シリコンであり、その下がシリコンであった。従って、銅がシリコン基板中に拡散していた。

【0068】

【実施例11】実施例6で作製した窒化タンタル薄膜が形成されたシリコン基板5の窒化タンタル薄膜上に、ヘキサフルオロアセチルアセトン銅トリメチルビニルシラン(Hf a c C u : T M V S)／トリメチルビニルシラン溶液をCVD原料として用いてCVDにより銅の薄膜を形成した。

【0069】この結果、表面は窒化タンタル薄膜の銀光沢から銅の赤金光沢に変わっていた。このシリコン基板5の断面を電子顕微鏡で観察した処、表面から0.8μmの深さまで堆積物が認められた。引き続き、この断面像の堆積物を元素分析に供した処、表層は金属銅であり、金属銅の下はTaとNとを主成分とする窒化タンタルであった。そして、銅はシリコン基板中には拡散していなかった。

【0070】

【比較例3】窒化タンタル薄膜が形成されていないシリコン基板上に、Hf a c C u : T M V SをCVD原料として用いてCVDにより銅の薄膜を形成した。この結果、表面は鈍い銀光沢から銅の赤金光沢に変わっていた。このシリコン基板の断面を電子顕微鏡で観察した処、表面から0.5μmの深さまで堆積物が認められた。

【0071】引き続き、この断面像の堆積物を元素分析に供した処、表面から0.5μmの深さまでは金属銅であり、そこから2μmの深さまでは銅-シリコンであり、その下がシリコンであった。従って、銅がシリコン基板中に拡散していた。

【0072】

【発明の効果】金属タンタル、炭化タンタル、窒化タンタル、珪化タンタル、窒珪化タンタル等は、酸化タンタルと異なって導電性を示し、かつ、その上に銅膜を設けた場合に、銅が基板中に拡散して行き難いと言うバリア性にも優れている。このようなバリア膜として優れた導電性Ta系膜が長期にわたって効率よく綺麗に形成できる。

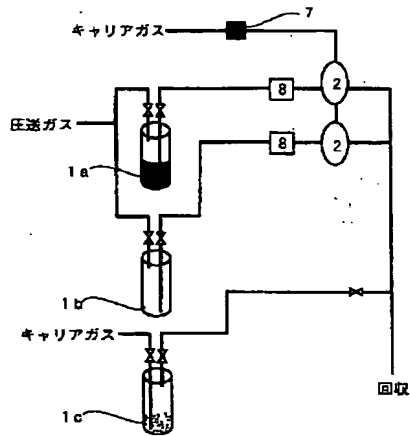
【0073】そして、この導電性Ta系膜が形成された上に銅配線膜を形成した場合には、銅が基板中に拡散し難い。従って、信号の処理速度を向上させる為、銅配線幅が0.18μm以下の微細化が進んでいるULSIにおいては極めて好ましい技術である。

【図面の簡単な説明】

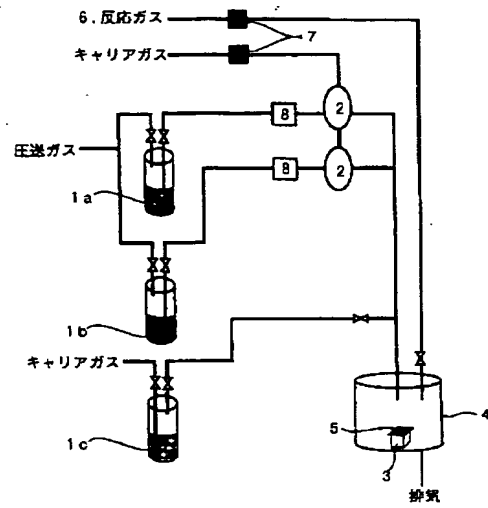
【図1】気化装置の概略図

【図2】成膜装置の概略図

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

H 0 1 B 1/02

5/14

13/00

5 0 3

H 0 1 L 21/285

3 0 1

21/3205

// C 0 7 F 9/00

F I

H 0 1 B 1/02

5/14

13/00

H 0 1 L 21/285

C 0 7 F 9/00

H 0 1 L 21/88

テームコード\* (参考)

Z 5 G 3 0 1

Z 5 G 3 0 7

5 0 3 Z 5 G 3 2 3

C

3 0 1 R

Z

R

(72)発明者 鈴木 淑恵

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

株式会社トリケミカル研究所内

F ターム (参考)

4G075 AA24 BA05 BC04 CA02 CA32  
CA47 CA624H050 AA03 AA05 AB78 WB12 WB14  
WB15 WB16 WB17 WB214K030 AA02 AA03 AA04 AA06 AA09  
AA11 AA13 AA17 AA18 AA24  
BA17 CA04 EA01 FA01 FA06  
FA10 LA01 LA154M104 BB17 BB27 BB32 BB34 DD45  
5F033 HH21 HH30 HH32 HH36 PP02  
PP11 XX005G301 AA08 AA28 AA30 AB20 AD10  
AE10

5G307 GA06 GA08 GB01 GC02

5G323 AA01

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**